

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000185

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0401919  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 @ W / 010301

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 FEV. 2004</b> LIEU <b>gg</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401919</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>24 FEV. 2004</b> PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) FB/BD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS : MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ACÉTALS SOLUBLES DU GLYCÉROL			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 FEV. 2004</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0401919</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		FB/BD
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		NGUYEN
Prénom		Jean-Paul
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	92 815 12 RUEIL MALMAISON CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
Uniquement pour les personnes physiques		
<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="text"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint - Propriété Industrielle		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. MARIELLO

L'invention concerne un procédé de fabrication de biocarburants à partir de triglycérides conduisant à un mélange de monoesters d'acides gras et de dérivés solubles du glycérol, à savoir des acétals de glycérol.

5 On désigne par "biocarburants" des carburants ou des constituants pour carburants constitués de (ou comprenant) un ou plusieurs produits, notamment des produits oxygénés, ayant une origine naturelle. On désigne plus particulièrement par "Biodiesel" un carburant ou un constituant de carburant pour moteurs Diesel constitué de (ou comprenant) au moins un ester alkylique d'acide gras d'origine naturelle, tel qu'un mélange d'esters méthyliques d'huile végétale (colza, tournesol, etc.)

10 Le développement massif prévisible du Biodiesel va entraîner la production d'une quantité de glycérol équivalente à environ 10 % en masse du Biodiesel produit. A titre d'exemple, l'augmentation de la production de Biodiesel de 1 million de tonnes/an en Europe entraînerait une production associée d'environ 100 000 t/an de glycérol soit environ 50 % du marché du glycérol en Europe. Les secteurs d'applications connus pour le glycérol ne suffisant pas à absorber de telles quantités, il est opportun de rechercher de nouvelles applications pour utiliser cette surproduction. Compte tenu des quantités de glycérol prévisibles, il ne peut s'agir que de produits à forts tonnages.

20 Une des solutions à ce problème consiste à utiliser le glycérol comme base pour carburant. Le glycérol étant intrinsèquement insoluble dans les hydrocarbures, il est nécessaire de le convertir en un(des) produit(s) soluble(s) dans un(des) carburant(s).

25 Parmi les voies connues pour obtenir des composés solubles dans les hydrocarbures, on peut citer la transformation du glycérol en un acétal de glycérol. Cette opération peut s'effectuer par réaction du glycérol avec un aldéhyde ou une cétone, généralement en présence d'un catalyseur acide selon diverses procédures bien connues de l'homme du métier. On sait préparer de la sorte des compositions solubles dans les hydrocarbures, comme décrit par le même déposant dans la

30 demande de brevet français FR-A-2 833 607.

Dans ce cas, la chimie invoquée impose de disposer de glycérol répondant à certaines exigences en terme de qualité et de pureté. Il est impératif que le glycérol soit neutre, qu'il ne contienne aucun sel ou composé minéral ou métallique et que sa teneur en eau soit très faible.

Or le glycérol brut obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne répond pas à ces exigences. En effet, les procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel font appel à des catalyseurs homogènes généralement basiques, par exemple la soude, la potasse, les alcoolates de sodium ou de potassium, tels que le méthylate de sodium. Ces catalyseurs, après réaction de transestérification du triglycéride en ester méthylique par le méthanol par exemple, se retrouvent à la fois dans l'ester, généralement sous forme de savons/carboxylates métalliques, par exemple de sodium, et aussi dans le glycérol co-produit sous la forme d'alcoolate par exemple de sodium ou de potassium. Dans tous les cas, lorsque la réaction de transestérification est catalysée par un catalyseur homogène, le glycérol obtenu contient du catalyseur ou le plus souvent un composé issu du catalyseur, par exemple du glycérate de sodium ou de potassium. Dans de nombreux cas, le glycérol contient également de l'eau dans des proportions pouvant aller de quelques % à par exemple 35 % selon le procédé utilisé.

Le glycérol brut ainsi obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne peut pas être directement utilisé pour être chimiquement modifié par un aldéhyde ou une cétone pour conduire à un acétal, car cette réaction exige un glycérol neutre donc exempt d'alcoolate. De plus, la présence d'eau est défavorable au bon déroulement de cette réaction.

Si le glycérol contenant du catalyseur ou des composés issus du catalyseur est neutralisé par un acide tel par exemple que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le glycérol neutre contiendra des sels tels par exemple que des chlorures de sodium ou de potassium ou des sulfates de sodium ou de potassium. Dans ce cas, un traitement pour les éliminer devra être intercalé entre cette étape et l'étape ultime d'incorporation du dérivé éther du glycérol dans le carburant. Ce traitement consiste généralement en une distillation du produit préparé, qui est coûteuse en investissement et en énergie.

Il existe un moyen d'obtenir du glycérol neutre et exempt de sel ou d'eau. Il consiste à utiliser un catalyseur hétérogène, selon le procédé décrit par exemple dans le brevet FR-B-2 752 242.

Ainsi, l'invention fournit un procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride, formé entre au moins un acide gras et le glycérol, qui comprend :

- au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire

choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et

- 5        - une étape d'acétalisation dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins composé choisi parmi les aldéhydes, les cétones et les acétals dérivés d'aldéhydes ou de cétones.

10       Deux types de catalyse sont envisageables pour réaliser la transestérification d'une huile végétale en esters méthyliques (ou éthyliques) à partir de catalyseurs hétérogènes : une catalyse en réacteur batch ou une catalyse en continu en utilisant le principe du lit fixe.

15       Si l'on choisit par exemple de travailler en continu en lit fixe, on peut utiliser avantageusement comme catalyseur un aluminat de zinc de type spinelle répondant à la formule  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $x \text{ ZnO}$ ,  $y \text{ Al}_2\text{O}_3$  ( $x$  et  $y$  étant compris chacun entre 0 et 2) ou tout autre catalyseur solide fonctionnant en mode hétérogène.

20       A titre d'exemple, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 3 mm et est conditionné dans un tube permettant de fonctionner en lit fixe. Le diamètre du réacteur doit être adapté à la production horaire voulue, le tout pouvant être chauffé et résister à la pression. Avec ce type de catalyseur, on peut opérer par exemple de la manière suivante, en une ou plusieurs étapes. On illustre le cas de la préparation des esters méthyliques.

25       On introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C et de préférence entre 190 et 210 °C, à des pressions de fonctionnement comprises entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1 et de préférence de 0,4/1 à 2/1, et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1. En sortie de ce réacteur, une élimination partielle du méthanol en excès est obtenue par détente, ce qui permet d'éliminer le glycérol formé par simple décantation statique. La conversion en esters méthyliques obtenue est  
30       comprise par exemple entre 85 et 97 %.

On peut si on le désire poursuivre la réaction dans un second réacteur. La deuxième étape de catalyse est alors réalisée dans les mêmes plages de conditions opératoires que celles décrites précédemment, ce qui permet d'atteindre une conversion élevée en esters méthyliques, par exemple de 97,5 à 99,5 %. Ces



5 derniers répondant ainsi aux spécifications demandées aux esters carburants. En sortie de ce second réacteur, l'excès de méthanol est totalement éliminé par distillation et une deuxième fraction de glycérol est obtenue par décantation. Elle est mélangée au glycérol de première étape et ce mélange est traité dans un appareil à distiller pour être totalement débarrassé du méthanol.

10 On peut encore poursuivre cette opération à une température de 100 à 200 °C, de préférence de 140 à 160 °C et à une pression de la pression atmosphérique à 5 mm Hg, de préférence de 15 à 5 mmHg, de manière à éliminer les composés de la famille des éthers méthyliques de glycérol présents jusqu'à une teneur inférieure à par exemple 0,6 % poids.

Si l'on ne dépasse pas 210°C lors de l'étape (ou des étapes) de catalyse, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et un glycérol incolore.

15 Dans ce cas, le catalyseur ne se retrouve ni dans l'ester ni dans le glycérol. Aucune opération de neutralisation ni de lavage n'est requise pour éliminer le catalyseur ou un composé issu du catalyseur. Le glycérol ainsi obtenu présente une pureté au moins égale à 98 %. Il ne contient pas de métaux, pas de sels de neutralisation et sa concentration en eau est limitée par celles des produits de départ utilisés lors de la fabrication du Biodiesel, c'est-à-dire l'huile et le monoalcool.

20 Le glycérol obtenu peut être utilisé directement dans une réaction d'acétalisation avec un aldéhyde ou une cétone ou un acétal dérivé d'un tel aldéhyde ou d'une telle cétone, en présence d'un catalyseur acide selon une technologie bien connue de l'homme du métier, et ce sans traitement préalable de ce glycérol.

25 Les réactions d'acétalisation sont décrites par exemple dans les documents suivants :

J. Gelas : Bulletin Soc. Chimique de France, 1969, n°4, 1300 ;

J. Gelas : Bulletin Soc. Chimique de France, 1970, n°6, 2341 ;

A J. Shower et coll : Chem. Rev., 1967, vol 67, 427 ;

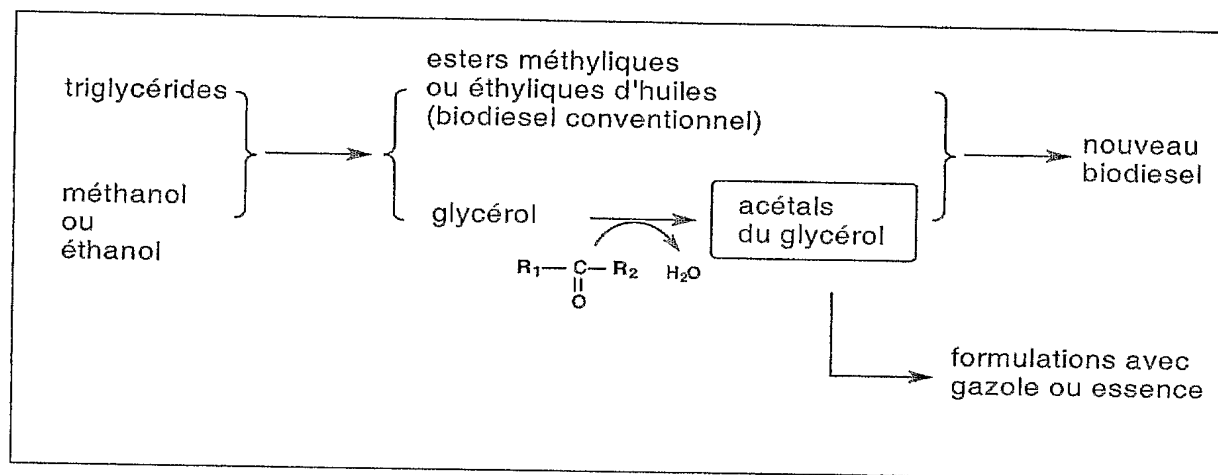
Piantadosi et coll : J. of Am. Chem. Soc., 1958, vol 80, 6613.

30 Le dérivé du glycérol soluble dans les hydrocarbures ainsi obtenu (l'acétal de glycérol) pourra être incorporé dans un carburant de type gazole, Biodiesel ou essence.

Ainsi, les acétals de glycérol peuvent être introduits dans les carburants diesel à une concentration telle qu'ils sont solubles dans lesdits carburants. On utilise alors

selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume.

Le procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



Le nouveau Biodiesel ainsi obtenu peut, pour sa part, être utilisé pur ou en mélange dans du gazole et l'acétal de glycérol obtenu peut être incorporé dans un gazole seul ou dans un gazole contenant déjà du Biodiesel ou encore dans un carburant de type essence.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol était éthérifié par de l'isobutène pour obtenir un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers dont la composition moyenne serait équivalente à un di tertibutyl éther, et si la totalité de ce mélange d'éthers était incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtiendrait un nouveau Biodiesel dont la composition serait proche de 82 % en masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 18 % en masse d'un mélange de tertibutyl éthers du glycérol. Ce nouveau Biodiesel pourrait être utilisé tel quel dans un moteur diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel.

Dans ce schéma la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol était acétalisé par de l'acétone pour obtenir du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane-4-méthanol, appelé aussi parfois solkétal, et si la totalité de cet acétal était incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtiendrait un nouveau Biodiesel dont la composition serait proche de 87,5 % en

masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 12,5 % en masse de solkétal. Ce nouveau Biodiesel pourrait être utilisé tel quel dans un moteur diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel.

- 5 Les acétals de glycérol obtenus par un procédé de fabrication selon l'invention peuvent encore trouver d'autres applications, par exemple comme solvants, tensioactifs ou co-tensioactifs.

### Exemple 1

- 10 Une huile de colza est transestérifiée par du méthanol selon un procédé mettant en œuvre un catalyseur hétérogène selon un procédé tel que celui décrit dans le brevet français FR-B-2 752 242.

- Dans un réacteur à lit fixe chauffé à 200°C et contenant 70 ml d'extrudés constitués d'aluminate de zinc, on introduit en courant ascendant, par l'intermédiaire de pompes doseuses, 35 ml d'huile de colza et 40 ml de méthanol absolu par heure.
- 15 La pression dans l'appareillage est maintenue entre 50 et 60 bar. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé de façon à ce que la majorité du glycérol formé soit éliminée par décantation.

- La fraction surnageante des esters fabriqués contenant environ 94 % en poids d'esters méthyliques est soumise à une seconde étape de catalyse dans des conditions opératoires identiques. Le produit résultant de cette deuxième étape de catalyse est débarrassé totalement de l'excès de méthanol qu'il contient par une étape de distillation. Une deuxième fraction minoritaire de glycérol est obtenue par décantation et est mélangée avec celle obtenue à l'issue de la première étape de catalyse.
- 20

- 25 Le glycérol est ensuite traité sous vide pour éliminer les traces de méthanol.

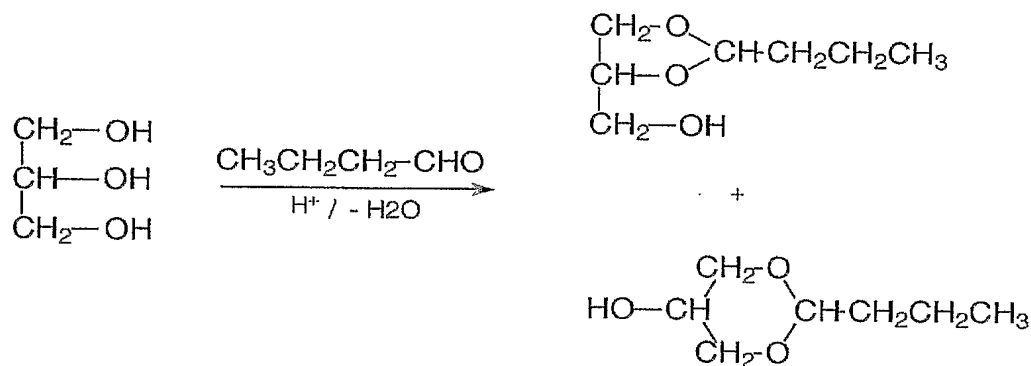
---

Le glycérol obtenu sera utilisé sans traitement complémentaire dans les exemples qui suivent.

### Exemple 2

- 30 Dans un réacteur on introduit 920 g (10 moles) de glycérol, 790,3 g (10,96 moles) de n-butyraldéhyde et 24 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On porte le milieu à 54°C sous agitation pendant 7 heures, pendant lesquelles on introduit 120 g de n-butyraldéhyde.

La réaction est la suivante :



5 Le produit existe en général sous les deux formes isomères représentées ci-dessus.

Après retour à la température ambiante, on procède à l'élimination du catalyseur par filtration, puis le n-butyraldéhyde en excès ainsi que l'eau de réaction sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On recueille 1165 g d'un liquide limpide soluble dans le Biodiesel dans des proportions Biodiesel 80/acétal 20 et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

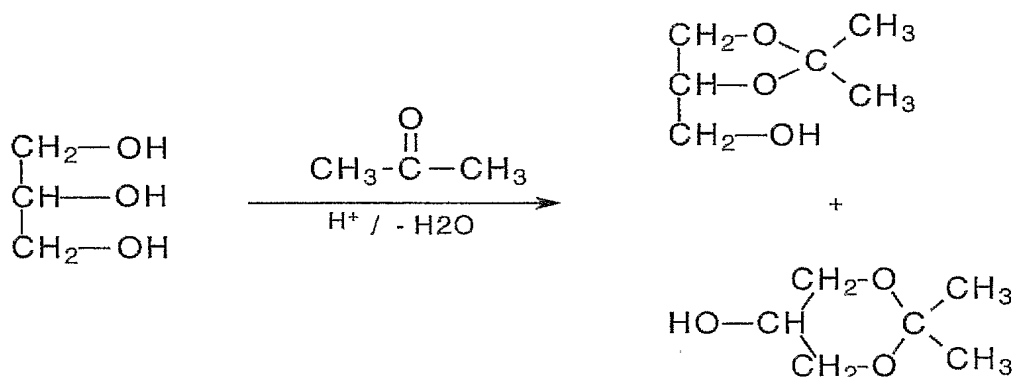
C = 56,7 % en masse

H = 10,1 % en masse

O = 33,2 % en masse

**Exemple 3**

On reproduit l'Exemple précédent en remplaçant le n-butyraldéhyde par une quantité équimolaire d'acétone et en opérant à une température comprise entre 50°C et 80°C.



5 La réaction est la suivante :

On obtient un liquide limpide soluble dans le Biodiesel dans des proportions Biodiesel 87/acétal 13 et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

10 C = 54,5 % en masse  
H = 9,1 % en masse  
O = 36,4 % en masse

**Exemple 4**

15 Un réacteur en lit fixe contenant 50 cm<sup>3</sup> d'une résine Amberlyst 15® est alimenté par du glycérol obtenu tel que décrit dans l'Exemple 1 et de l'acétone dans un rapport molaire acétone/glycérol de 1,2/1. Le débit des deux réactifs est ajusté de façon que le temps de séjour soit de 30 minutes. La température dans le réacteur est portée et maintenue à 80°C et la pression est maintenue à 5 bar (0,5 MPa). En sortie du réacteur, le milieu est soumis à une détente, puis l'acétone résiduelle ainsi que l'eau provenant de la réaction sont éliminées par évaporation sous pression réduite.

20

Le produit liquide recueilli est introduit dans un second réacteur à lit fixe identique au premier, également alimenté avec de l'acétone selon un rapport massique acétone/effluent du premier réacteur 50/100. La réaction dans ce second

réacteur est conduite dans les mêmes conditions que celles décrites pour le premier. En sortie du deuxième réacteur, le milieu est soumis à une détente, puis l'acétone résiduelle ainsi que l'eau provenant de la réaction sont éliminées par évaporation sous pression réduite.

- 5 Le produit liquide recueilli présente les mêmes caractéristiques que celui obtenu dans l'Exemple 3.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de deux familles de biocarburants à partir d'au moins un triglycéride, formé entre au moins un acide gras et le glycérol, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - 5 - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique de l'(ou des) acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ, à titre de premier biocarburant, et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et
  - 10 - une étape d'acétalisation dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins composé choisi parmi les aldéhydes, les cétones et les acétals dérivés d'aldéhydes ou de cétones, de manière à obtenir au moins un acétal de glycérol à titre de second biocarburant.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en réacteur batch.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en continu en lit fixe.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un aluminat de zinc de type spinelle répondant à la formule  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4, x \text{ZnO}, y \text{Al}_2\text{O}_3$ , x et y étant compris chacun entre 0 et 2.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que
  - 25 - l'on introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C à une pression de fonctionnement comprise entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1 et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1 ;
  - 30 - en sortie de ce réacteur, on effectue une détente de manière à éliminer au moins partiellement le méthanol en excès et le glycérol formé est éliminé par simple décantation statique ;
  - la conversion en esters méthyliques obtenue est comprise entre 85 et 97 %.

6. Procédé selon la revendication 3 à 5 caractérisé en ce que l'on poursuit la réaction dans une seconde étape de catalyse réalisée dans les mêmes conditions opératoires que dans la première étape de catalyse, de manière à atteindre une conversion en esters méthyliques de 97,5 à 99,5 %.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'étape d'acétalisation est réalisée entre le glycérol issu de l'étape de transestérification et un aldéhyde, une cétone ou un acétal dérivé d'un tel aldéhyde ou d'une telle cétone, en présence d'un catalyseur acide et ce sans traitement préalable du glycérol.
- 10 8. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'acétal de glycérol obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit carburant est de type gazole, Biodiesel ou essence.
- 15 10. Utilisation d'une composition obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7 comme solvant, tensioactif ou co-tensioactif.
11. Utilisation comme carburant ou comme constituant de carburant de l'ester ou du mélange d'esters méthylique(s) et/ou éthylique(s) d'acide(s) gras obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 7.
- 20 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit carburant est de type gazole ou Biodiesel.





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/BD
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		2101919
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS : MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ACÉTALS SOLUBLES DU GLYCÉROL		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	DELFORT
	Prénoms	Bruno
Adresse	Rue	15 rue Broca
	Code postal et ville	75015 PARIS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	HILLION
	Prénoms	Gérard
Adresse	Rue	10 place du Cassan
	Code postal et ville	91210 HERBLAY
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	DURAND
	Prénoms	Isabelle
Adresse	Rue	70 rue Cramail
	Code postal et ville	91210 RUEIL MALMAISON
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Le 23 février 2004 Jean-Paul NGUYEN Directeur Adjoint - Direction Propriété Industrielle		



